

(11)Publication number : 02-038449
(43)Date of publication of application : 07.02.1990

C08L 69/00
C08K 5/34
C08K 5/37
C08K 5/42
C08L 51/04
//(C08L 69/00
C08L 51:04
C08L 23:04)

FURUKAWA KAZUMITSU

copolymerizing an aromatic vinyl monomer with a vinyl cyanide monomer, 1-10 pts.wt. polyethylene wax having a metal organic sulfonate group and an acidic group and 0.01-5 pts.wt. compounds of formulas I and II (wherein Y is H or a hydroxybenzyl, and at least one Y is an alkyl-substituted or unsubstituted hydroxybenzyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-38449

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)2月7日
C 08 L 69/00	L P P	6609-4 J	
C 08 K 5/34	K K K	6770-4 J	
5/37	L L A	6770-4 J	
5/42	K K L	6770-4 J	
C 08 L 51/04	L L B	6904-4 J	
//(C 08 L 69/00			
51:04			
23:04)			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-186852

⑰ 出 願 昭63(1988)7月28日

⑱ 発 明 者 喜 多 村 一 生 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
 ⑲ 発 明 者 藤 井 治 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
 ⑲ 発 明 者 古 川 一 光 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
 ⑳ 出 願 人 帝人化成株式会社 東京都港区西新橋1丁目6番21号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

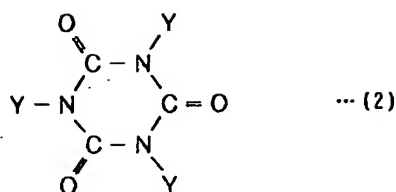
樹 脂 組 成 物

2. 特許請求の範囲

- (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂10～95重量%
- (B) プタジエン系ゴムの存在下に、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族モノビニル化合物およびシアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれたビニル系単量体の2種以上を共重合させたゴム含有熱可塑性樹脂5～90重量%
- (C) 芳香族ビニル単量体とシアン化ビニル単量体を共重合させた熱可塑性樹脂0～60重量%からなる樹脂組成物100重量部に、
- (D) 有機スルホン酸金属塩と酸性基を有するポリエチレンワックス1～10重量部および
- (E) 下記一般式(1)



(式中、R₁は炭素数8以上のアルキル基、R₂はHまたはメチル基、Xはトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート残基、トリメチロールエタン残基、トリメチロールプロパン残基またはペンタエリスリトール残基であり、Xがトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート残基、トリメチロールエタン残基およびトリメチロールプロパン残基の場合nは1～3の整数、nは0～2の整数で且つm+nは3であり、Xがペンタエリスリトール残基の場合nは1～4の整数、nは0～3の整数で且つm+nは4である。)で表わされる化合物および下記一般式(2)



(式中、YはHまたはアルキル置換もしくは非置換のヒドロキシベンジル基であり、少なくとも1個はアルキル置換もしくは非置換のヒドロキシベンジル基である。)で表わされる化合物0.01~5重量部

を配合してなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は精密機械や電子、電気機器の部品等の帯電防止性能が要求される分野で用いられる熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、優れた帯電防止性能を有すると共に高い耐乾熱変色性を備えた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

- 3 -

且つ優れた帯電防止性能を有する成形品を与えるバランスの取れた性能を有する樹脂組成物を提供することにある。

<発明の構成>

本発明は、

- (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂10~95重量%
- (B) フタジエン系ゴムの存在下に、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族モノビニル化合物およびシアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれたビニル系単量体の2種以上を共重合させたゴム含有熱可塑性樹脂5~90重量%
- (C) 芳香族ビニル単量体とシアン化ビニル単量体を共重合させた熱可塑性樹脂0~60重量%からなる樹脂組成物100重量部に、
- (D) 有機スルホン酸金属塩と酸性基を有するポリエチレンワックス1~10重量部および
- (E) 下記一般式(1)

<従来技術>

芳香族ポリカーボネート樹脂は、いわゆるエンジニアリングプラスチックの中でもバランスのとれた機械的、熱的性質を有する熱可塑性樹脂として工業的に広く利用されている。

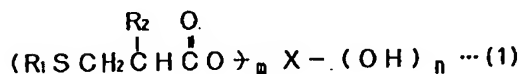
しかしながら、ポリカーボネート樹脂は耐薬品性および成形加工性に劣る欠点があり、この欠点を改良するために、他の熱可塑性樹脂とのブレンド、アロイ等が検討され、その中でもABS樹脂とのブレンド物は自動車分野、OA機器分野、電子・電機分野へ広く利用されている。

このような分野での使用に際しては、静電気の発生、ゴミの付着等静電気障害のトラブル発生を防ぐ必要がある。このために帯電防止剤の添加が検討されてきたが、帯電防止剤を添加することによるポリカーボネート樹脂の劣化が起り、物性的にも、熱安定性からも、十分な結果は得られなかった。

<発明の目的>

本発明の目的は、耐衝撃性、熱安定性に優れ、

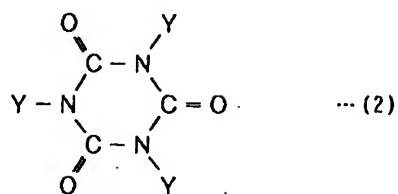
- 4 -



(式中、R₁は炭素数8以上のアルキル基、R₂はHまたはメチル基、Xはトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート残基、トリメチロールエタン残基、トリメチロールプロパン残基またはペンタエリスリトール残基であり、Xがトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート残基、トリメチロールエタン残基およびトリメチロールプロパン残基の場合mは1~3の整数、nは0~2の整数で且つm+nは3であり、Xがペンタエリスリトール残基の場合mは1~4の整数、nは0~3の整数で且つm+nは4である。)で表わされる化合物および下記一般式(2)

- 5 -

- 6 -



(式中、YはHまたはアルキル置換もしくは非置換のヒドロキシベンジル基であり、少なくとも1個はアルキル置換もしくは非置換のヒドロキシベンジル基である。)で表わされる化合物0.01~5重量部

を配合してなる樹脂組成物に係るものである。

本発明において用いられる(A)芳香族ポリカーボネート樹脂としては、種々のタイプのものを使用できるが、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを2価フェノールとして用いてエステル交換法またはホスゲン法により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。さらに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの一部または全部を他の2価フェノール、例えば

- 7 -

アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等のメタクリル酸およびアクリル酸の低級アルキルエステルが好ましい。さらに芳香族モノビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられる。ゴム含有熱可塑性樹脂は塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの重合法で製造してもよく、また共重合の方式として一段共重合でも、多段共重合でも差支えない。また、2種以上の共重合体を併用してもよい。

(C)成分の熱可塑性樹脂は一般にAS樹脂と総称されているものである。芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。また、シアン化ビニル単量体としてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられる。

(A)成分、(B)成分および(C)成分の配合割合

- 9 -

4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルの如き化合物または2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きハロゲン化ビスフェノール類に置換してもよく、また2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

本発明において用いられる(B)ゴム含有熱可塑性樹脂としては、具体的にはABS樹脂、MBS樹脂等を例示することができる。また、このゴム含有熱可塑性樹脂中のブタジエン系ゴムとしては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体およびアクリロニトリル-ブタジエン共重合体等を挙げることができる。メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、

- 8 -

は、(A)成分10~95重量%、(B)成分5~90重量%および(C)成分0~60重量%である。好ましくは(A)成分35~95重量%、(B)成分5~65重量%および(C)成分0~45重量%である。(A)成分が10重量%未満では、機械的性質、熱的性質が低下し、95重量%を超えると、成形加工性が悪くなり適当でない。(B)成分が5重量%未満では成形加工性が悪くなり、90重量%を超えると機械的性質、熱的性質が低下する。

(D)成分の1つである有機スルホン酸金属塩は下記一般式(3)



(式中、 R_3 は炭素数8~22の直鎖または分岐鎖アルキル基、 M_1 はNa、KまたはLiである。)で表わされるアルキルスルホン酸金属塩または下記一般式(4)



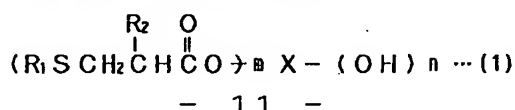
- 10 -

(式中、 R_1 は炭素数8~22の直鎖または分岐鎖アルキル基、 M_2 はNa, KまたはLiである。)で表わされるアルキルベンゼンスルホン酸金属塩である。

また、(D)成分の別の化合物である酸性基を有するポリエチレンワックスとしては、平均分子量(MW)が500~10000、酸価(AV, mg/g)が10~300のものが適当であり、酸性基としてはカルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。かかる酸性基を有するポリエチレンワックスは、例えばポリエチレンワックスに酸化反応により酸性基を導入したり、またはポリエチレンワックスの重合時に酸性基を有するモノマーを共重合することによって得られる。

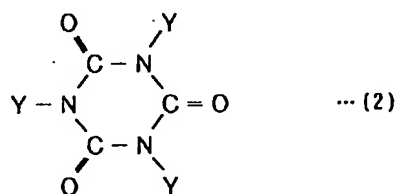
(D)成分の全量に対する酸性基を有するポリエチレンワックスの割合は、0.5~50重量%が好ましく、特に2~25重量%が好ましい。

(E)成分の1つは下記一般式(1)



モルとトリメチロールプロパン1モルとのエステル、 α -メチル- β -(ステアシルチオ)プロピオン酸2.5モルとトリメチロールプロパン1モルとのエステル等が挙げられる。

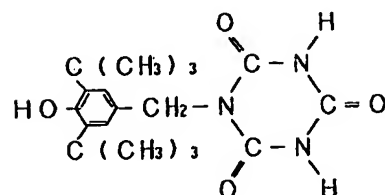
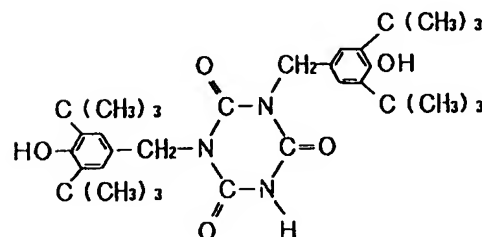
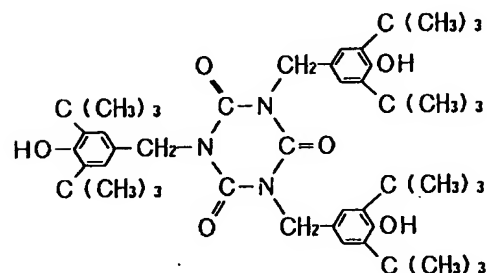
(E)成分の別の化合物は下記一般式(2)

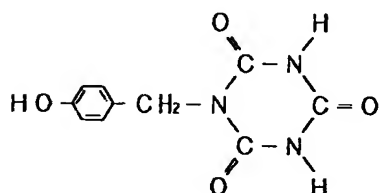
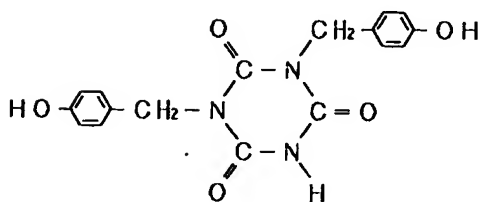
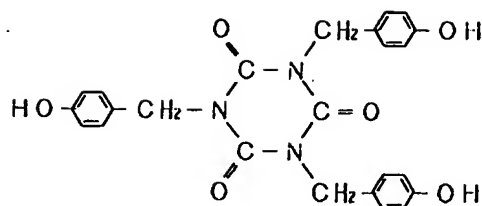


で表わされ、例えば

で表わされ、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトールと β -アルキルチオプロピオン酸または α -メチル- β -アルキルチオプロピオン酸とを脱水縮合することによって得られる化合物であって、例えば β -(ラウリルチオ)プロピオン酸4モルとペンタエリスリトール1モルとのエステル、 β -(2-エチルヘキシルチオ)プロピオン酸3モルとペンタエリスリトール1モルとのエステル、 β -(ドデシルチオ)プロピオン酸3モルとトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート1モルとのエステル、 α -メチル- β -(ラウリルチオ)プロピオン酸2.5モルとトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート1モルとのエステル、 β -(2-エチルヘキシルチオ)プロピオン酸3モルとトリメチロールエタン1モルとのエステル、 α -メチル- β -(ドデシルチオ)プロピオン酸3モルとトリメチロールエタン1モルとのエステル、 β -(ラウリルチオ)プロピオン酸3

- 12 -

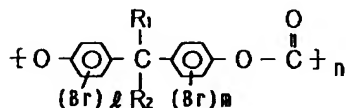




等が挙げられる。

(E) 成分の全量に対する一般式(2)で表わされ

- 15 -



(ここで ℓ , m は各々1~4の整数、 n は2~30の整数、 R_1 , R_2 はそれぞれ水素原子もしくは炭素数1~5のアルキル基または R_1 と R_2 とで形成する炭素数5~12のシクロアルカン基である。)で表わされる低分子量ポリカーボネート等の臭素化合物、トリス(2,3-ジブロモプロピル)フォスフェート、ポリアリールフォスフェート等のリン化合物が挙げられる。また、難燃助剤としては三酸化アンチモン、酸化モリブデン等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物は上記各成分をタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の如き混合機により混合して製造することができる。さらに本発明の目的を損わない範囲内でポリエステル、ポリフェニレンエーテル等の他の樹脂、ガラス繊維、カーボン繊維、炭酸カルシウム、シリカ等の充填

- 17 -

る化合物の割合は、5~95重量%が好ましく、20~95重量%が特に好ましい。

上記(D)成分および(E)成分の使用量は、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分よりなる組成物100重量部に対して(D)成分は1~10重量部、好ましくは1~5重量部であり、(E)成分は0.01~5重量部、好ましくは0.05~5重量部である。(D)成分が1重量部未満のときは、得られる組成物の帯電防止性が不充分であり、10重量部を超えると、帯電防止性向上効果は飽和すると共に機械的特性が低下するようになる。また、(E)成分が0.01重量部未満のときは熱安定性が不充分で熱変色し、5重量部を超えると、熱安定化効果は飽和するばかりか、銀条が発生するようになる。

さらに、本発明の樹脂組成物に難燃性を付与するために、難燃剤および難燃助剤を添加してもよい。難燃剤としては、例えばポリプロモビフェニルエーテル(特にデカプロモジフェニルエーテル)、ヘキサブロムベンゼン、一般式

- 16 -

剤、上記(E)成分以外の安定剤および酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。

<発明の効果>

かくして得られる本発明の樹脂組成物は、周知の種々の成形方法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、回転成形等に適用できるが、特に精密射出成形に適している。また、本発明の樹脂組成物は、従来のポリカーボネート系樹脂組成物に比べ、静電特性が大巾に向上しているためOA機器部品、コンピューター部品等静電特性が要求される用途に有用である。

<実施例>

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1~4および比較例1~3

表1記載の各成分を表記載の配合割合でV型ブレンダーにて混合後、30mmφバント式押出機(ナカタニ機VSK-30)を使用し、シリンダー温度250℃にて押出してペレット化した。得られたペレ

- 18 -

トを110℃にて4時間乾燥後射出成形機（日本製鋼所製、J-120SA）を用いてシリンダー温度250℃、金型温度70℃にて試験片を成形した。得られた試験片を用いて以下に述べる方法により評価を実施した。

(1) 静電特性：

シシド静電気機製スタチックネオストメーターを使用して帯電圧半減期を測定した。

(2) 乾熱変色：

ペレットを熱風循環式乾燥機を用いて120℃にて乾熱処理し、変色の度合いを目視観察した。

- 19 -

表 1

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
組 成	(A) PC樹脂	50	55	50	50	50	50	55
	(B) ABS樹脂			50				
	(B) MBS樹脂	10	15		10	10	10	15
	(C) AS樹脂	40	30		40	40	40	30
	樹脂合計	100	100	100	100	100	100	100
	(D) アルキルスルホン酸ソーダ		2.4					2.4
	(D) アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.6		2.4	2.4	1.6		
	(D) ポリエチレンワックス	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4		0.6
	(E) 成分	0.1	0.2	0.5	0.2		0.1	
評 価	難燃剤 Sb ₂ O ₃		8					8
	ガラス繊維		3		30			3
	帯電圧半減期（秒）	1-2	0.5-1.0	0.5-1.0	0.5-1.0	1-2	>300	0.5-1.0
	乾熱変色(120℃×48時間)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	茶色	変化なし	茶褐色
アイソットノッチ付インパクト 23℃, 1/8" (Kg f・cm/cm)		55	55	50	15	55	55	45

注： 組成の項の数値は重量部である。

PC樹脂：芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成株式会社バンライトL-1250

ABS樹脂：ダイセル株式会社、セビアンV-680

MBS樹脂：鍾ヶ淵化学株式会社、カネエース8-28

AS樹脂：旭化成株式会社、スタイラック767

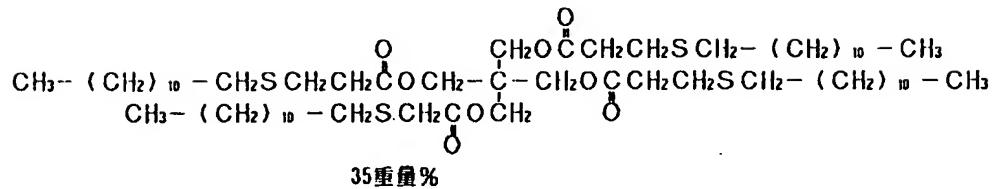
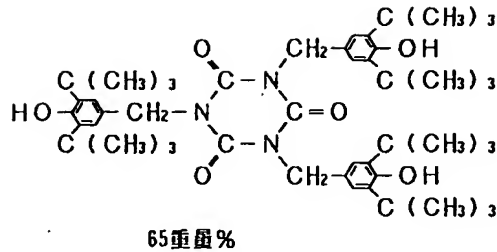
アルキルスルホン酸ソーダ：アルキル基の炭素数が主として12

アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ：アルキル基の炭素数が主として12

ポリエチレンワックス：MW3000, AV60

- 20 -

(E) 成分:



難燃剤: FG-7000, 帝人化成株式会社, ファイヤーガード7000

Sb₂O₃: 三酸化ニアンチモン, 住友金属鉱山株式会社

ガラス繊維: チョップドガラス繊維, 日東紡績株式会社, 3pE-941

特許出願人 帝人化成株式会社
 代理人 弁理士 前田純博



- 21 -

手続補正書

平成元年2月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
特願昭 63-186852号
2. 発明の名称
樹脂組成物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
東京都港区西新橋1丁目6番21号
帝人化成株式会社
4. 代理人
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
帝人株式会社内
(7726)弁理士 前田純博
連絡先 (03) 506-4481
5. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
6. 補正の内容

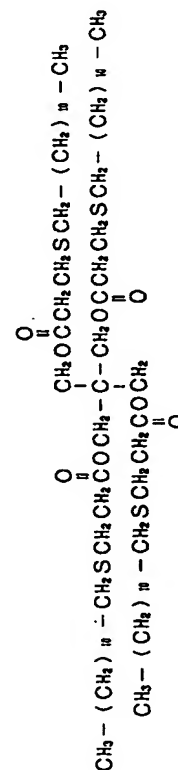
- 1 -

方式章 (印)



- 399 -

明細書第21頁の2番目の式を下記の様に訂正する。



以上

- 2 -